

*Journal of Organometallic Chemistry*, 440 (1992) 317–325  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
JOM 22823

## Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der *f*-Elemente

### XXXII \*. Absorptionsspektroskopische Charakterisierung von $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$

Hartmut Schulz, Hauke Reddmann und Hanns-Dieter Amberger

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,  
W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. März 1992)

#### Abstract

The absorption spectrum of a  $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$  single crystal has been measured using liquid  $\text{N}_2$  as coolant. From these data a truncated crystal field splitting pattern could be derived. The parameters of an empirical Hamiltonian were fitted to the energies of 41 levels to give an r.m.s. deviation of  $26 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Zusammenfassung

Unter Verwendung des Kühlmittels fl.  $\text{N}_2$  wurde das Absorptionsspektrum eines  $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$ -Einkristalls gemessen. Auf der Grundlage der erhaltenen Daten konnte das partielle Kristallfeld-Aufspaltungsmuster abgeleitet werden. Die Parameter eines empirischen Hamilton-Operators wurden den Energien von 41 Kristallfeld-Zuständen angepaßt, wobei eine r.m.s.-Abweichung von  $26 \text{ cm}^{-1}$  erzielt wurde.

---

#### Einführung

Während der letzten knapp 40 Jahre wurden die Monobasenaddukte des Grundkörpers  $\text{Tris}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-lanthanoid(III)}$  ( $\text{Cp}_3\text{Ln}$ ) nicht nur detailliert spektroskopisch und magnetochemisch charakterisiert [2], kürzlich gelang sogar die Interpretation der beobachteten optischen, ESR- und NMR-

---

Correspondence to: Dr. H.-D. Amberger.

\* XXXI. Mitteilung siehe Lit. 1.

spektroskopischen sowie der magnetochemischen Eigenschaften einiger  $Cp_3LnX$ -Komplexe ( $Ln = Ce$  [3],  $Pr$  [4],  $Nd$  [5],  $Sm$  [6]). Dagegen konnten die Bisaddukte der Stöchiometrie  $Cp_3LnX_2$  ( $X = \text{Nitril}$  [7–9], Isonitril [7,10];  $Ln = La-Nd$ ) insbesondere der höheren Elemente  $Pr$  und  $Nd$  noch nicht einmal ausreichend spektroskopisch charakterisiert werden, da sich diese Verbindungen bereits bei der Ausübung geringster Zwänge (Lösungsversuche in Inertlösungsmitteln, Anlegung eines geringfügigen Vakuums, Ausübung von Druck bei der Anfertigung von  $KBr$ -Preßlingen, Bestrahlung mit Laserleistungen von mehr als 50 mW) weitgehend in Monoaddukt und freie Base zersetzen [8,10].

Kürzlich konnten wir im Raumtemperatur-Absorptionsspektrum eines frisch gezüchteten  $Cp_3Pr(NCCH_3)_2$ -Einkristalls keinerlei Signale entdecken, die für das Monoaddukt  $Cp_3PrNCCH_3$  charakteristisch sind [11]. Offenbar sind die bei der Absorptionsspektroskopie ausgeübten Zwänge zu klein, um eine Zersetzung der Bisaddukte zu bewirken.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll ein größerer  $Cp_3Nd(NCCH_3)_2$ -Einkristall gezüchtet, und dessen Absorptionsspektrum bei fl.  $N_2$ -Temperatur bestimmt werden. Auf der Grundlage des Absorptionsspektrums soll das (partielle) Kristallfeld (KF)-Aufspaltungsmuster von  $Cp_3Nd(NCCH_3)_2$  abgeleitet und durch Wahl geeigneter Parameter eines empirischen Hamilton-Operators rechnerisch simuliert werden. Da wir bei den Bisaddukten erwarten, daß die KF-Parameter innerhalb der Elemente  $Ce-Nd$  (ähnlich wie bei den Monoaddukten [3–6, 12]) nur geringfügig differieren, hoffen wir, eine Entscheidung zugunsten eines der beiden für  $Cp_3Pr(NCCH_3)_2$  vorgeschlagenen Parametersätze [11] treffen sowie das experimentell ermittelte KF-Aufspaltungsmuster von  $Cp_3Ce(NCCH_3)_2$  interpretieren zu können [13].

### Experimentelles

In einem Schlenkrohr wurden 3 g  $Cp_3Nd$  in so viel warmem ( $45^\circ C$ ) Acetonitril gelöst, daß eine nahezu gesättigte Lösung resultierte. Das Schlenkrohr wurde in einen mit *ca.*  $50^\circ C$  warmem Wasser gefüllten 10 l Dewar gegeben, der innerhalb von fünf Tagen auf Raumtemperatur abkühlte. Während dieses Zeitraumes fielen mehrere  $Cp_3Nd(NCCH_3)_2$ -Kristalle der Größe  $11.3 \times 1.5 \times 1$  mm aus, die in einer Ampulle unter He-Atmosphäre verschmolzen und anschließend unter Verwendung des Kühlmittels fl.  $N_2$  absorptionsspektroskopisch vermessen wurden. Wegen der mutmaßlich ungünstigen Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle [8] wurde auf die Verwendung von Polarisatoren verzichtet. Zwei Tage nach den Absorptionmessungen fingen die Kristalle an, allmählich trübe zu werden. Nach zwei weiteren Wochen (als fl. He verfügbar war) war die Kristalloberfläche teilweise mit einem feucht wirkendem braunvioletten Material überzogen, das die Aufnahme eines gut aufgelösten Absorptionsspektrums unter Verwendung des Kühlmittels fl. He verhinderte. Jedoch konnten mehrere heiße Übergänge eindeutig identifiziert werden.

Um den im Kryostaten befindlichen Kristall im Probenstrahl optimal justieren zu können, wurde die Probenkammer des Cary 17 Absorptionsspektrometers durch eine Konstruktion mit einer teilweise offenen Frontwand ersetzt. Durch die Öffnung kann ein "Zahnarztspiegel" eingeführt und die optimale Ausleuchtung des Kristalls überprüft werden.

Tabelle 1

Auswahlregeln für erzwungene elektrische Dipolübergänge für ungeradzahlige  $f^n$ -Systeme, die Kristallfeldern der Symmetrie  $D_{3h}$  ausgesetzt sind

	$\Gamma_7$	$\Gamma_8$	$\Gamma_9$
$\Gamma_7$	– <sup>a</sup>	+	+
$\Gamma_8$	+	–	+
$\Gamma_9$	+	+	+

<sup>a</sup> – bzw. + stehen für verbotene bzw. erlaubte Übergänge.

Um die durch Blenden verursachte Einschränkung des Probenstrahles auf ca. 5 mm<sup>2</sup> auszugleichen, wurde in den Referenzstrahl ein in der IR-Spektroskopie üblicherweise verwendeter Referenzstrahlabschwächer eingebracht.

### Auswahlregeln

Geht man davon aus, daß bei  $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$ —ähnlich wie bei  $\text{Cp}_3\text{Ln}(\text{NCCH}_3)_2$  (Ln = La, Ce, Pr)—ein effektives KF der Symmetrie  $D_{3h}$  vorliegt [8], dann gelten die in Tabelle 1 angegebenen Auswahlregeln für erzwungene elektrische Dipolstrahlung.

Bei Existenz eines KF-Grundzustandes der Symmetrie  $\Gamma_8$  (*vide infra*) sind demnach Übergänge zu angeregten  $\Gamma_7$ - und  $\Gamma_9$ -Zuständen erlaubt. Da jedoch ein energetisch tiefliegender angeregter  $\Gamma_9$ -KF-Zustand ( $\Delta E = 45\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ ) vorliegt, der bei Verwendung von fl.  $\text{N}_2$  als Kühlmittel noch stark thermisch populiert ist, sollten gemäß Tabelle 1 auch angeregte KF-Zustände von  $\Gamma_8$ -Symmetrie energetisch erfaßt werden können.

Übergänge zu angeregten KF-Zuständen der Symmetrien  $\Gamma_7$  und  $\Gamma_9$  sollten deshalb im gut aufgelösten sichtbaren Bereich durch ein Signalpaar ( $\Delta E = 45\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ ) und im schlechter aufgelösten NIR-Bereich durch Bandenverbreiterung bemerkbar machen. Heiße Übergänge zu angeregten  $\Gamma_8$ -Zuständen sollten dagegen nur singularär auftreten und im NIR-Bereich des Spektrums zu schärferen Signalen führen.

### Ergebnisse

#### A. Das beobachtete Absorptionsspektrum

Obwohl  $\text{Nd}^{\text{III}}$ -Verbindungen KF-Übergänge im Bereich bis zu  $6500\text{ cm}^{-1}$  erwarten lassen [14], konnten wir bei  $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$  keine Signale entdecken, die eindeutig auf  $f$ - $f$ -Übergänge zurückzuführen sind. Zwar beobachteten wir insbesondere im Bereich  $3900\text{--}4650\text{ cm}^{-1}$  aber auch in den Bereichen  $5180\text{--}5290$  und  $5600\text{--}6250\text{ cm}^{-1}$  scharfe Übergänge, da diese jedoch auch bei der entsprechenden La-Verbindung zu verzeichnen sind [15], dürften sie bevorzugt auf binäre CH-Kombinationsschwingungen zurückzuführen sein [16].

Während bei den konventionellen  $\text{Nd}^{\text{III}}$ -Verbindungen zwischen  $10000$  und  $23000\text{ cm}^{-1}$  üblicherweise typische Gruppenspektren vorliegen, sind im Raumtemperatur-Absorptionsspektrum von  $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$  die Signale monoton über diesen Bereich verteilt.

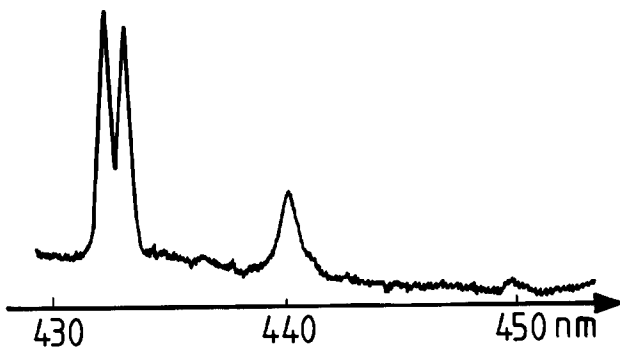


Abb. 1. Der heiße Übergang  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  von  $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$ .

Dies gestattet die Schlüsse, daß die KF-Aufspaltungseffekte bei  $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$  groß sind, und daß außerdem die vibronischen Kopplungseffekte stärker ausgeprägt sein dürften als bei den Monoaddukten  $\text{Cp}_3\text{NdX}$  [5,17].

#### B. Ableitung des KF-Aufspaltungsmusters

Bei der Ableitung des KF-Aufspaltungsmusters wurde von den im Kapitel "Auswahlregeln" genannten Kriterien sowie von der Voraussage einfacher Rechnungen auf der Grundlage des angular overlaps-Modells [11] Gebrauch gemacht, daß sich die KF-Parameter und damit die Sequenz der KF-Zustände beim Übergang von Mono- zum Bis-Addukt nicht gravierend ändern.

##### Grundmannigfaltigkeit ${}^4I_{9/2}$

Die KF-Aufspaltung der Grundmannigfaltigkeit  ${}^4I_{9/2}$  läßt sich am besten dem heißen Übergang  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  (432–440 nm) entnehmen. Gemäß gruppentheoretischen Überlegungen sollte das Multiplett  ${}^2P_{1/2}$  zu einem KF-Zustand der Rasse  $\Gamma_7$  Anlaß geben, und  ${}^4I_{9/2}$  in die Komponenten  $\Gamma_7 + 2\Gamma_8 + 2\Gamma_9$  aufspalten. Da der KF-Grundzustand zu einem sigmoiden Signal im ESR-Spektrum führt [18] (das mit einem spektroskopischen Aufspaltungsfaktor  $g_{\perp}$  korreliert werden muß) kann der KF-Grundzustand nur von  $\Gamma_7$  oder  $\Gamma_8$ -Symmetrie sein. Dem fl. He-Absorptionsspektrum ließ sich entnehmen, daß das Signal bei 432.1 nm dem kalten Übergang  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  entspricht [19]. Da gemäß Tabelle 1 der Übergang  $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$  verboten ist, muß sich der KF-Grundzustand wie  $\Gamma_8$  transformieren.

Von den drei deutlich erkennbaren heißen Banden des Überganges  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  sind gemäß den Eintragungen der Tab. 1 zwei mit Ausgangszuständen von  $\Gamma_9$ - und eine mit einem Ausgangszustand von  $\Gamma_8$ -Symmetrie verbunden. Auf alleiniger Grundlage der derzeit verfügbaren Absorptionssmessung können diese heißen Banden noch nicht zugeordnet werden. Geht man jedoch davon aus daß die Sequenz der KF-Zustände beim Gang von Mono- zum Bisaddukt erhalten bleibt, dann sollte die folgende energetische Sequenz der KF-Zustände der Grundmannigfaltigkeit  ${}^4I_{9/2}$  vorliegen:

$$E(\Gamma_8) < E(\Gamma_9) < E(\Gamma_7) < E(\Gamma_9) < E(\Gamma_8).$$

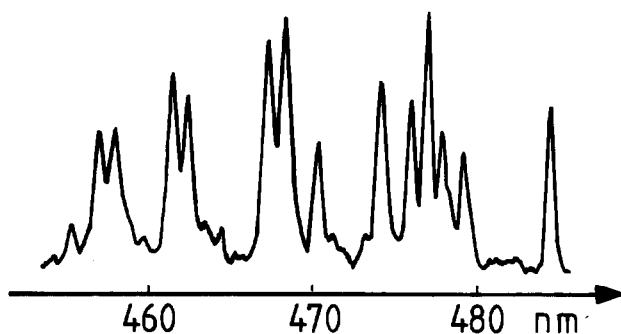


Abb. 2. Das Tieftemperatur-Absorptionsspektrum (ca. 90 K) von  $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$  im "fingerprint"-artigen Bereich zwischen 430 und 490 nm.

### *Angeregte Multipletts*

Nach Anwendung der eingangs genannten Kriterien konnten die in Tabelle 2 angeführten KF-Zustände identifiziert werden.

### *C. Anpassung des KF-Aufspaltungsmusters*

Die KF-Energien einer  $f$ -Elementverbindung mit einer  $f^n$ -Konfiguration werden üblicherweise mit Hilfe eines empirischen Hamilton Operators ( $H$ ) simuliert, der sowohl die Wechselwirkungen innerhalb des freien Ions ( $H_{\text{FI}}$ ) als auch den Einfluß des KF ( $H_{\text{KF}}$ ) umfaßt.

$$H = H_{\text{FI}} + H_{\text{KF}}$$

$H_{\text{FI}}$  wird für das Dreielektronensystem  $\text{Nd}^{3+}$  in Lit [20] näher aufgegliedert, und  $H_{\text{KF}}$  wurde bei der KF-theoretischen Behandlung von  $\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$  näher besprochen [11].

Da die KF-Aufspaltungsmuster von  $\text{Cp}_3\text{LnNCCH}_3$ -Addukten stark denen von  $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{THF}$  ähneln [11,19], setzten wir als Startparameter des freien Ions die entsprechenden Werte von  $(\text{Cp}-d_5)_3\text{Nd} \cdot \text{THF}-d_8$  [5] in die Energiematrix von  $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$  ein. Den KF-Parametern ordneten wir diejenigen Werte zu, die auf der Grundlage von Lumineszenzmessungen für  $\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$  gefunden wurden (Satz B) [11].

Die so berechneten Eigenwerte bewegen sich bereits in der Nähe der experimentellen KF-Energien. Abschließend wurden die offenen Parameter des empirischen Hamilton-Operators den experimentellen Energien im Sinne der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 angeführt. Zu Vergleichszwecken sind dort auch die Parameter von  $(\text{Cp}-d_5)_3\text{Nd} \cdot \text{THF}-d_8$  sowie die beiden alternativen Parametersätze von  $\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$  angegeben.

Bei 41 Zuordnungen erzielten wir eine r.m.s.-Abweichung von  $26 \text{ cm}^{-1}$ .

### **Diskussion und Schlußfolgerungen**

Ein Vergleich der für  $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$  erhaltenen KF-Parameter mit den beiden alternativen KF-Parametersätzen von  $\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$  [11] zeigt, daß eine größere Ähnlichkeit mit Satz B (auf der Basis von Fluoreszenzmessungen

Tabelle 2

Vergleich des experimentell ermittelten und des simulierten KF-Aufspaltungsmusters von  $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$ . Alle Energieangaben in  $\text{cm}^{-1}$

KF-Zustand	Berechnete KF-Energie	Beobachtete Bandenlage	KF-Zustand	Berechnete KF-Energie	Beobachtete Bandenlage
$1\Gamma_8$	0	0	$18\Gamma_9$	15989	15961
$1\Gamma_9$	49	48	$17\Gamma_7$	16067	16056
$1\Gamma_7$	344		$17\Gamma_8$	16074	
$2\Gamma_9$	417	420	$19\Gamma_9$	16106	16129
$2\Gamma_8$	887	895	$18\Gamma_8$	16873	
$2\Gamma_7$	2124		$20\Gamma_9$	16889	
$3\Gamma_8$	2139		$18\Gamma_7$	17062	
$3\Gamma_9$	2139		$19\Gamma_8$	17366	
$3\Gamma_7$	2226		$21\Gamma_9$	17394	
$4\Gamma_8$	2493		$19\Gamma_7$	17418	
$4\Gamma_9$	2530		$21\Gamma_8$	18756	
$5\Gamma_8$	4049		$22\Gamma_9$	18940	18934
$5\Gamma_9$	4068		$22\Gamma_8$	18989	
$4\Gamma_7$	4106		$20\Gamma_7$	19058	19142
$5\Gamma_7$	4149		$21\Gamma_7$	19240	19267
$6\Gamma_8$	4408		$23\Gamma_8$	19325	
$6\Gamma_9$	4511		$23\Gamma_9$	19345	19379
$6\Gamma_7$	4560		$24\Gamma_8$	19414	
$7\Gamma_8$	5814		$24\Gamma_9$	19431	19428
$7\Gamma_9$	5905		$22\Gamma_7$	19459	19428
$8\Gamma_9$	6125		$25\Gamma_9$	19590	19542
$7\Gamma_7$	6135		$23\Gamma_7$	19647	19669
$8\Gamma_8$	6667		$25\Gamma_8$	19706	
$9\Gamma_9$	6737		$26\Gamma_8$	19832	
$8\Gamma_7$	6741		$24\Gamma_7$	19835	19849
$9\Gamma_7$	6891		$26\Gamma_9$	19906	19946
$10\Gamma_9$	11406	11390	$27\Gamma_8$	20796	
$10\Gamma_7$	11579	11600	$27\Gamma_9$	20864	20872
$9\Gamma_8$	12358		$28\Gamma_9$	20952	20966
$10\Gamma_8$	12507		$25\Gamma_7$	21023	21012
$11\Gamma_9$	12510	12484	$28\Gamma_8$	21025	
$11\Gamma_7$	12596	12563	$29\Gamma_9$	21068	21090
$12\Gamma_9$	12639		$29\Gamma_8$	21134	
$12\Gamma_7$	12734	12706	$26\Gamma_7$	21150	21137
$13\Gamma_9$	12896		$30\Gamma_9$	21291	21263
$11\Gamma_8$	12956		$30\Gamma_8$	21365	
$12\Gamma_8$	13353		$27\Gamma_7$	21389	21401
$14\Gamma_9$	13465	13450	$31\Gamma_9$	21484	
$15\Gamma_9$	13634		$28\Gamma_7$	21581	21579
$13\Gamma_7$	13637	13652	$29\Gamma_7$	21617	
$13\Gamma_8$	13645		$32\Gamma_9$	21628	21668
$14\Gamma_7$	13676		$31\Gamma_8$	21643	
$16\Gamma_9$	14670		$33\Gamma_9$	21758	21744
$15\Gamma_7$	14814	14803	$30\Gamma_7$	21815	21879
$14\Gamma_8$	14835		$32\Gamma_8$	21872	
$17\Gamma_9$	14843	14847	$34\Gamma_9$	21927	21953
$15\Gamma_8$	14872		$31\Gamma_7$	21972	21953
$16\Gamma_7$	15948	15918	$32\Gamma_7$	23152	23142
$16\Gamma_8$	15968				

Tabelle 3

Vergleich der Parametersätze von  $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$ ,  $\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$  und  $(\text{Cp}-d_5)_3\text{NdTHF}-d_8$ . Alle Werte in  $\text{cm}^{-1}$

Parameter	$\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$	$\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$		$(\text{Cp}-d_5)_3\text{NdTHF}-d_8^b$
		(Satz A)	(Satz B)	
$F^2$	70089	66129	67203	70037
$F^4$	52172	48504	53689	52026
$F^6$	35084	32738	35939	34684
$\xi_{4f}$	877.7	756	725	882.7
$\alpha$	(21.4) <sup>c</sup>	(22.9)	(22.9)	21.4
$\beta$	(-680)	(-674)	(-674)	-680
$\gamma$	(1586)	(1520)	(1520)	(1586)
$T^2$	(377)	-	-	(377)
$T^3$	(40)	-	-	(40)
$T^4$	(63)	-	-	(63)
$T^6$	(-292)	-	-	(-292)
$T^7$	(358)	-	-	(358)
$T^8$	(354)	-	-	(354)
$M^0$	(1.97)	(1.76)	(1.76)	(1.97)
$M^2$	(1.10)	(0.99)	(0.99)	(1.10)
$M^4$	(0.75)	(0.67)	(0.67)	(0.75)
$P^2$	(255)	(275)	(275)	(255)
$P^4$	(191)	(206)	(206)	(191)
$P^6$	(127)	(138)	(138)	(127)
$B_0^2$	-642	-1118	-118	-1789
$B_0^4$	1756	1613	1673	1554
$B_0^6$	1361	1161	1746	-63
$B_3^4$	-	-	-	325
$B_3^6$	-	-	-	1111
$B_6^6$	-2059	-2145	-1840	-1341

<sup>a</sup> Ref. 11 entnommen. <sup>b</sup> Ref. 5 entnommen. <sup>c</sup> Eingeklammerte Werte wurden während der Anpassungsverfahren konstant gehalten.

abgeleitet) besteht. Der Parametersatz A, der auf Tieftemperatur-Absorptionsmessungen von Preßlingen beruht, wurde offenbar dadurch erhalten, daß simultan die für  $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{NCCH}_3$  und  $\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$  charakteristischen Signale angepaßt wurden.

Bedauerlicherweise steht für einen direkten Vergleich noch kein Parametersatz für  $\text{Cp}_3\text{NdNCCH}_3$  zur Verfügung, jedoch bewegen sich die Parameter des freien Ions von  $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$  zwischen denen von  $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$  [21] und  $(\text{Cp}-d_5)_3\text{Nd} \cdot \text{THF} - d_8$  [5].

Wegen der erheblich zu großen Extinktion im Bereich 600–570 nm, der zu geringen Extinktion im Bereich 370–430 nm sowie wegen der störenden C–H-Kombinationsschwingungen im Bereich 2500–1600 nm konnten bislang eine Reihe von KF-Zuständen nicht experimentell erfaßt werden, so daß die hier vorgeschlagenen KF-Parameter noch mit einer geringfügigen Unsicherheit (< 10%) verbunden sind. Dennoch sollen die hier erhaltenen Parameter mit denen verglichen werden, die auf der Grundlage des angular overlap-Modells für  $\text{Cp}_3\text{Pr}(\text{NCCH}_3)_2$  vorhergesagt wurden [11]. Die damals erhaltenen Schätzwerte:  $B_0^2 = -1364$ ,  $B_0^4 = 1830$ ,  $B_0^6 = 1454$ ,  $B_6^6 = -2259 \text{ cm}^{-1}$  stimmen im Falle von  $B_0^4$ ,  $B_0^6$  und  $B_6^6$  sehr gut

mit den hier gefundenen Werten überein. Im Falle von  $B_0^2$  ist dagegen der auf experimenteller Basis abgeleitete Wert um ca. 50% geringer. Dieser Befund läßt sich möglicherweise dadurch erklären, daß das angular overlap-Modell schwache kovalente Wechselwirkungen erfaßt [22], während der Parameter  $B_0^2$  bevorzugt durch elektrostatische Effekte beeinflußt wird [23].

## Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde unseres Wissens erstmalig über das Tieftemperatur-Absorptionsspektrum eines Einkristalls eines *f*-Element-Organyls berichtet. Bei ca. 5 mm<sup>2</sup> freiem Querschnitt konnten befriedigend aufgelöste Spektren erhalten werden.

Nd<sup>III</sup>-Verbindungen haben die unangenehme Eigenschaft, daß die Absorptionsübergänge zu den angeregten Multipletts teilweise sehr unterschiedliche Oszillatorstärken aufweisen [4,24]. Mit Hilfe der uns zur Verfügung stehenden Einkristalle vergleichbarer Dicke war es einerseits nicht möglich, den extrem starken hypersensitiven Übergang  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$  aufzunehmen, und andererseits waren die schwachen Übergänge  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{3/2}/^2D_{5/2}$  kaum bemerkbar. Es ist das Ziel zukünftiger Arbeiten, sowohl größere Einkristalle mit höherer Extinktion, als auch optisch verdünnte Kristalle der Stöchiometrie  $Cp_3La_{1-x}Nd_x(NCCH_3)_2$  zu züchten, um weitere KF-Zustände experimentell erfassen zu können.

Durch Anpassung dieser zusätzlichen KF-Energien hoffen wir, einen verlässlichen Satz von KF-Parametern zu erhalten, auf dessen Grundlage die Absorptions-, Emissions- und ESR-Spektren sowie die magnetischen Eigenschaften weiterer  $Cp_3LnX_2$ -Komplexe erklärt werden können.

## Dank

H.-D.A. dankt Herrn Prof. Dr. B. Kanellakopulos und Dr. C. Apostolidis für Hinweise auf die Möglichkeit einer IR-spektroskopischen Charakterisierung von  $Cp_3Nd(NCCH_3)_2$  im C-H-Valenzschwingungsbereich sowie Dr. N.M. Edelstein für die Aufnahme des ESR-Spektrums. Außerdem sei dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen gedankt.

## Literatur

- 1 J. Ren und H.-D. Amberger, J. Mol. Struct. (Theochem), 236 (1991) 231.
- 2 H. Schumann und W. Genthe, in K.A. Gschneidner Jr. und L. Eyring (Hrsg.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1984, S. 445.
- 3 H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, C. Apostolidis und B. Kanellakopulos, Spectrochim. Acta, Part A, 46 (1990) 1233, und dort angegebene Literaturzitate.
- 4 H.-D. Amberger und H. Schulz, Spectrochim. Acta, Part A, 47 (1991) 233, und dort angegebene Literaturzitate.
- 5 H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, G.V. Shalimoff und N.M. Edelstein, J. Organomet. Chem., 411 (1991) 331, und dort angegebene Literaturzitate.
- 6 H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, G.V. Shalimoff und N.M. Edelstein, J. Alloys Comp., 180 (1992) 337.
- 7 B. Kanellakopulos, Sektionsvortrag, IREC 85, Zurich (Schweiz), 4.-8. März 1985.
- 8 X.-F. Li, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R.D. Fischer, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, F. Benetollo, A. Polo und G. Bombieri, Inorg. Chim. Acta, 100 (1985) 183.



- 9 M.R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis und B. Kanellakopulos, *Inorg. Chim. Acta*, 139 (1987) 211.
- 10 S. Eggers und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) C61.
- 11 C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, R. Klenze, H. Reddmann, H. Schulz und H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) 307.
- 12 H. Reddmann, Dissertation, Hamburg 1992.
- 13 H. Schultze, H.-D. Amberger, C. Apostolidis und B. Kanellakopulos, in Vorbereitung.
- 14 G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience, New York, 1968.
- 15 H. Schulz und H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 16 A.F. Reid, D.E. Scaife und P.C. Wailes, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1257.
- 17 H.-D. Amberger und H. Schultze, *Spectrochim. Acta, Part A*, 43 (1987) 1301.
- 18 N.M. Edelstein, Privatmitteilung.
- 19 H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 20 W.T. Carnall, J.V. Beitz, H. Crosswhite, K. Rajnak und J.B. Mann, in S.P. Sinha (Hrsg.), *Systematics and Properties of the Lanthanides*, D. Reidel, Dordrecht, 1982, S. 389.
- 21 H.-D. Amberger, H. Schultze und N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta, Part A*, 42 (1986) 657.
- 22 C.K. Jørgensen, P. Pappalardo und H.H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1422.
- 23 D.J. Newman, *Adv. Phys.*, 20 (1971) 197.
- 24 W.T. Carnall, P.R. Fields und K. Rajnak, *Energy Levels and Intensities in the Solution Absorption Spectra of the Trivalent Lanthanides*, ANL-Report 7358, 1968.